

386738

P.- 46.554

11654

NPS/10

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C10</u>
SUBCLASE <u>6</u>

22 ENE 19



**Memoria descriptiva**

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **HALDOR FREDERIK AXEL TOPSØE y FLUOR CORPORATION**

entidad/ de nacionalidad danesa y entidad norteamericana, res

pectivamente

con domicilio en **Frydenlundsvej, Vedbaek, Dinamarca y establecida en 2500 South Atlantic Boulevard, Los Angeles, California, Estados Unidos de América, respectivamente.**

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HIDROCARBUROS NO SATURADOS"**

(Clase Internacional C10g)



La presente invención se refiere al craqueado catalítico con vapor de agua de hidrocarburos, y a catalizadores para este fin, y particularmente, pero no de modo exclusivo, a la fabricación de hidrocarburos no saturados a partir de hidrocarburos saturados.

El etileno y el propileno se fabrican corrientemente por craqueado térmico de hidrocarburos superiores, tales como la nafta ligera, en presencia de vapor de agua. Este procedimiento del craqueado con vapor de agua se lleva a cabo normalmente a una temperatura superior a 800°C en la zona de craqueado. Usando como alimentación una nafta ligera, un craqueador típico con vapor de agua produce metano e hidrógeno, un 18%, 32% de etileno, 5% de etano, 18% de propileno, 5% de butadieno, 4% de butileno y 18% de gasolina/fueloil (con respecto a peso del material de alimentación).

La elevada temperatura y el gran flujo térmico en la zona de craqueo impone grandes exigencias a los materiales de construcción del reactor. Además, la correlación requerida entre velocidad espacial, distribución de temperaturas, caída de presión en el sistema, y velocidad lineal es relativamente costosa, requiriendo un considerable trabajo de evaluación en instalación piloto.

Se conoce también la fabricación de hidrocarburos no saturados por craqueado catalítico de hidrocarburos saturados superiores a temperaturas de 500°C-700°C, usando catalizadores de sílice-alúmina. No obstante, estos procedimientos están perturbados por los depósitos de carbón sobre el catalizador, lo que requiere frecuentes extracciones durante la operación.

386738



Se han propuesto otras composiciones de catalizador para el craqueado de hidrocarburos con vapor de agua. Estas composiciones incluyen combinaciones de óxido de circonio y uno o más de otros óxidos, entre los que se encuentran los óxidos de metales de las tierras raras, óxido de antimonio, y óxidos inactivos ricos en óxido de magnesio. Otros óxidos que podrían incluirse opcionalmente en la composición de catalizador en pequeñas proporciones son el óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cobre, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de silicio y óxido de titanio. Se reivindica para estos catalizadores el trabajar sin deposición de carbono a velocidades espaciales más bien bajas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento catalítico para la fabricación de hidrocarburos no saturados, tales como etileno, propileno, butilenos, butadieno y aromáticos, a partir de hidrocarburos saturados, procedimiento que permite mayor rendimiento y eficiencia térmica, siendo capaz al mismo tiempo de trabajar a alta velocidad espacial sin deposición significativa de carbono sobre el catalizador.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos no saturados por medio de una reacción catalítica gaseosa, en la que un material de alimentación que comprende sustancialmente hidrocarburos saturados es puesto en contacto, a una temperatura inferior a 1000°C y una presión de 0'1-50 at., absolutas en presencia de vapor de agua añadido, con un catalizador que comprende una proporción principal de al menos un óxido de circonio o hafnio, juntamente con al menos



5% de óxido de aluminio activo, así como al menos 5% de al menos un óxido de manganeso, cromo o hierro, y una pequeña cantidad que no excede del 10%, de al menos un compuesto de un metal alcalino o metal alcalinotérreo.

5 También según la presente invención se proporciona un catalizador para la fabricación de hidrocarburos no saturados a partir de hidrocarburos saturados, en presencia de vapor de agua, que comprende una proporción principal de al menos un óxido de circonio o hafnio, juntamente con al menos 5% de óxido de aluminio activo, así como  
10 al menos 5% de un óxido de manganeso, cromo o hierro, y una pequeña cantidad que no excede del 10% de al menos un compuesto de un metal alcalino o metal alcalinotérreo.

En una realización preferida de la invención, el  
15 procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 200-900°C, y preferiblemente en el intervalo de 500-850°C. También se prefiere utilizar presiones en el intervalo de 1-15 at. abs., medidas a la salida del reactor.

El componente principal del catalizador usado -  
20 en el procedimiento según la presente invención es óxido de circonio o de hafnio, o ambos. Este componente ha de estar presente en una proporción de al menos 50% en peso, y hasta 80%. Ha de indicarse que un catalizador que consta sustancialmente de, por ejemplo, óxido de circonio, no es  
25 muy utilizable en la práctica, porque tal catalizador no posee una adecuada resistencia mecánica, a no ser que se someta a un tratamiento térmico a alta temperatura, por ejemplo temperaturas por encima de 1000°C. Se ha encontrado que la presencia de óxido de aluminio activo en la composición de catalizador facilita su preparación, de modo  
30

386738



que puede obtenerse una resistencia satisfactoria con un tratamiento térmico a una temperatura inferior a 1000°C. El óxido de aluminio reactivo se añade durante la preparación del catalizador, bien como tal o en forma de un compuesto que por calentamiento se transforma en un óxido de aluminio activo, como por ejemplo hidróxido de aluminio precipitado. La proporción de óxido de aluminio activo no es muy crítica, y es satisfactoria una proporción de al menos 5% en peso. El catalizador puede contener hasta 30% en peso de alúmina activa, siendo el 10% en peso la concentración preferida.

Además, el catalizador usado en el procedimiento según la presente invención contiene al menos 5% en peso, y hasta aproximadamente 40% en peso, de uno o más de los óxidos de manganeso, cromo ó hierro, juntamente con un compuesto de metal alcalino o compuesto de metal alcalinotérreo, o ambos, en una cantidad total de 0'1 a 10% en peso, calculado en el óxido. Si hay presente un compuesto de metal alcalinotérreo, se prefiere que haya también presente un compuesto de un metal alcalino. Se prefiere especialmente el uso de un compuesto de potasio en una proporción de 0'3 a 7% en peso, calculado en forma del óxido.

Cuando se utiliza una composición de catalizador según la presente invención, el material de alimentación de hidrocarburos puede ser alimentado al catalizador a una alta velocidad espacial, evitándose aún que quede material de alimentación hidrocarbonado sin convertir. Se ha obtenido una conversión completa de la alimentación de hidrocarburo a una velocidad espacial tan alta como 8'6 vol. de líquido/vol. de catalizador/hora.



El material de alimentación puede constar de un único hidrocarburo saturado, o una mezcla de hidrocarburos saturados, y puede contener una pequeña proporción de hidrocarburos no saturados, si ésto se requiere para obtener productos deseados. Los hidrocarburos saturados adecuados incluyen el metano, etano, propano, butano, así como hidrocarburos líquidos tales como nafta ligera, e incluso petróleo crudo. El catalizador y el procedimiento de la invención toleran fácilmente la presencia de azufre, que incluso es deseable porque puede pasivar las superficies metálicas libres en el reactor. El azufre puede estar presente originalmente en el material de alimentación, o puede añadirse en forma de elemento libre, o en forma de compuestos, tales como compuestos orgánicos de azufre, sulfuro de hidrógeno o disulfuro de carbono.

Ha de añadirse vapor de agua hasta dar una proporción en peso de vapor a material de alimentación de hidrocarburo de 0'01-10 en el reactor. La proporción ha de ser preferiblemente la más baja que evite una deposición importante de carbono sobre el catalizador, por ej. 0'1-1'0.

El procedimiento de la invención puede ponerse en práctica a temperaturas inferiores a las hasta ahora usadas, y los menores requerimientos de energía dan superiores eficiencias térmicas. Por consiguiente, las exigencias del equipo se reducen, lo que da como resultado menores costes de inversión, y también una menor vulnerabilidad de los materiales durante la operación. Los requerimientos de diseño/operación son menos estrictos, dando mucha mayor flexibilidad y seguridad. Además, se mejoran las eficiencias de conversión, dando superior velocidad de produc

386738

22 ENZ



ción y superiores rendimientos de los hidrocarburos no saturados deseados.

Para que se comprenda mejor la invención, se describe ahora con más detalle, con referencia en particular a los ejemplos siguientes:

5

Preparación de catalizadores:

A. Catalizador que comprende  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Cr_2O_3$ - $K_2O$

10

Se preparó una suspensión de 600 g. de  $ZrO_2$  en 6 l. de agua a  $65^\circ C$ , y después se disolvieron en la misma 370 g. de  $(NO_3)_3Cr \cdot 9H_2O$  y 1.840 g. de  $(NO_3)_3Al \cdot 9H_2O$ . Se añadieron a ésta 1.518 g. de  $CO_3HNH_4$  en 1 l. de agua a  $65^\circ C$ , durando la precipitación resultante 25 minutos. La mezcla fué agitada después durante una hora antes de filtrarla, y el precipitado recogido se lavó con 6 l. de agua. Este precipitado fué secado después durante 16 horas a  $120^\circ C$ , y después durante una hora a  $400^\circ C$ .

15

20

El precipitado seco se mezcló con 37 g. de grafito y 28 g. de fibra de celulosa, y se molturó durante seis horas en un molino de bolas, después de lo cual la mezcla se transformó en tabletas. Las tabletas fueron calcinadas después durante dos horas a  $850^\circ C$ .

25

117 g. de estas tabletas fueron impregnadas usando una disolución de 240 g. de  $NO_3K$  disueltos en 500 ml. de agua, y después se calcinaron durante dos horas más a  $400^\circ C$ .

30

El catalizador A. resultante tenía la siguiente composición (tantos por ciento en peso):

25%  $Al_2O_3$  - 61%  $ZrO_2$  - 7%  $Cr_2O_3$  - 7%  $K_2O$



B. Catalizador que comprende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{MnO}$ - $\text{K}_2\text{O}$

Se preparó una suspensión de 56 kg de  $\text{ZrO}_2$  en 1.000 l. de agua desionizada a  $65^\circ\text{C}$ , y se disolvieron en ella 108 kg. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 100 kg. de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .  
 5 Se añadieron a ésta 145 kg. de  $\text{CO}_3\text{H}_2\text{NH}_4$  durante una hora, y se agitó después durante 12 horas. Después de añadir - otros 200 l. de agua, la mezcla fué filtrada en un filtro a presión. El filtrado fué secado durante 12. horas a  $200^\circ\text{C}$ , sometiéndolo al mismo tiempo a una corriente de aire en to  
 10 da su masa, después de lo cual fué triturado y secado durante dos horas más a  $300^\circ\text{C}$ . El producto seco resultante se mezcló con 4% en peso de grafito y 3% en peso de fibra de celulosa, y se transformó en tabletas en forma de cilindros huecos de 7 mm. de altura, un diámetro interior de -  
 15 6 mm y un diámetro exterior de 13 mm, siendo después calcinadas las tabletas durante dos horas a  $800^\circ\text{C}$ . Las tabletas cilíndricas fueron impregnadas utilizando una disolución de 50% en peso de  $\text{NO}_3\text{K}$  en agua, después calentadas - durante una hora a  $80^\circ\text{C}$  y finalmente durante una hora a  
 20  $500^\circ\text{C}$ .

El catalizador B resultante tenía la siguiente composición (en peso): 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 52%  $\text{ZrO}_2$  - 27%  $\text{MnO}$  - 8%  $\text{K}_2\text{O}$ .

Se prepararon otros catalizadores por métodos similares, pero sustituyendo uno o más constituyentes, dando catalizadores de las composiciones siguientes:

C 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 53%  $\text{ZrO}_2$  - 27%  $\text{MnO}$  - 7%  $\text{Cs}_2\text{O}$

D 14%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 56%  $\text{ZrO}_2$  - 24%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 6%  $\text{K}_2\text{O}$

E 14%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 52%  $\text{TiO}_2$  - 28%  $\text{MnO}$  - 6%  $\text{K}_2\text{O}$  (catalizador comparativo)

386738

22 ENE



F 14%  $Al_2O_3$  - 51%  $ZrO_2$  - 28%  $MnO$  - 3%  $BaO$  -  
4%  $K_2O$

Estos catalizadores fueron evaluados en un pequeño reactor tubular (Reactor Uno) que contenía 125 ml. de catalizador. A este reactor se alimentó una mezcla de 2 partes de nafta y 1 parte de agua para dar una proporción final en peso de vapor de agua-nafta de 0'5. La nafta tenía una composición en peso de 24'1% de isopentano, 53'6% de n-pentano, 13'5% de isohexano, 5'6% de n-hexano y 3'2% de aromáticos. El material de alimentación de nafta-agua se hizo pasar primero a través de un precalentador y después a través del reactor, siendo la velocidad espacial de 4'2 vol. liq./vol. cat./hora. El material de alimentación atravesó el reactor hacia abajo, siendo la temperatura en la parte superior del lecho de catalizador de 590°C, y siendo de 750°C la temperatura en el centro y en la parte inferior del lecho. El efluente del reactor fué enfriado por inyección de agua en la salida del reactor, y la composición del producto gaseoso efluente se determinó en un cromatógrafo de gases. Los resultados de estas investigaciones se dan en la Tabla I anexa.

Los catalizadores A, B, C y D, que están de acuerdo con la presente invención, todos dieron una conversión casi completa del material de alimentación de hidrocarburos, con aproximadamente 1% ó menos de alimentación de hidrocarburos no convertida en el producto. El catalizador E, que no era según la presente invención, dió una conversión completa desde el comienzo; sin embargo, hubo un aumento gradual de alimentación de hidrocarburos sin convertir en el producto, y pasadas 120 horas de funcionamiento, el 20% -



del material de alimentación hidrocarbonado atravesaba el catalizador casi inalterado. En el experimento con el catalizador F, que es según la presente invención, la conversión era incompleta al principio; no obstante, después de unas pocas horas de funcionamiento la conversión se hizo completa, y durante el resto del experimento la cantidad de alimentación hidrocarbonada sin convertir en el producto fué insignificante.

Por ser poco realistas las velocidades lineales de material de alimentación y de producto en un pequeño reactor tubular, los resultados no son representativos en lo que se refiere a los rendimientos de hidrocarburos no saturados. Por ello, y con el fin de conseguir una evaluación más realista de un catalizador según la presente invención, el catalizador B fué sometido a ensayo en un reactor de instalación piloto (Reactor Dos) que tenía una altura de 6 m. y un diámetro interior de 0'09 m. Se dispuso una serie de quemadores de aceite para calentar el reactor. A este reactor se alimentó un material de alimentación de 200 kg/hora de nafta de la misma composición que anteriormente, juntamente con 120 kg/hora de vapor de agua (es decir, una proporción vapor de agua-nafta de 0'6). La presión de entrada era de 7 kg/cm<sup>2</sup>, la presión de salida de 0'3 kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura de entrada de 550°C y la temperatura de salida de 825°C. El flujo térmico en la pared interior del reactor era de 80.000 Kcal/m<sup>2</sup>/hora.

Los resultados de las investigaciones empleando 36 litros de catalizador B en este reactor se dan en la Tabla II. Aunque en este experimento se empleó una velocidad espacial muy alta, de 8'6 vol. de líq./vol. de catali

386738

22 E



zador/hora, sólo aparecieron en el producto cantidades in-  
significantes de alimentación de hidrocarburos sin conver-  
tir constando el producto líquido principalmente de aromá-  
ticos.

5

TABLA I

(REACTOR UNO)

Experimento N°	1	2	3	4	5	6
Catalizador	A	B	C	D	E	F
10 Duración del experi- mento, h	138	240	66	200	120	325
Presión de entrada, at. abs.	1'2	1'2	2'6	1'2	1'2	1'2
15 Velocidad espacial, vol. liq/vol. cat./hora	4'2	4'2	4'2	4'2	4'2	4'2
Rendimiento al comienzo: C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , % del peso de ali- mentación	12'4	13'7	11'5	11'4	10'2	14'0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % del peso de alimentación	13'8	9'3	12'8	10'0	9'5	10'9
20 Producto líquido (κ), % del volumen de ali- mentación	1'3	0	0	0	0	5'0
Rendimiento al final: C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , % del peso de ali- mentación	12'4	14'4	10'7	10'3	10'2	-
25 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % del peso de ali- mentación	9'8	10'7	9'5	8'3	9'5	-
Producto líquido (κ), % del volumen de ali- mentación	0'3	0'6	0'8	0	20	0'1



(\*) Principalmente alimentación de hidrocarburos sin convertir.

TABLA II

(REACTOR DOS)

5

Experimento N°:	7
Catalizador	B
Duración del experimento, horas	100
Presión de entrada, at. abs.	8
10 Presión de salida, at. abs.	1'3
Velocidad espacial, vol. liq/vol. cat/hora	8'6

Rendimiento:

	$C_2H_4$ , % del peso de alimentación	31'5
15	$C_2H_6$ , % del peso de alimentación	4'5
	$C_3H_6$ , % del peso de alimentación	20'0
	$C_4H_8$ , % del peso de alimentación	8'0
	$C_4H_6$ , % del peso de alimentación	7'0
20	Producto líquido (*), % del peso de alimentación	8'0

(\*) Principalmente aromáticos.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 23 de Diciembre de 1969, bajo el N° 62552/69, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

386738

REIVINDICACIONES

22 ENE



5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos no saturados por medio de una reacción catalítica gaseosa en la que un material de alimentación que comprende sustancialmente hidrocarburos saturados, es puesto en contacto, a una temperatura inferior a 1000°C y una presión de 0'1-50 at. abs. y en presencia de vapor de agua -  
añadido, con un catalizador que comprende una proporción principal de al menos un óxido de circonio o hafnio, juntamente con al menos 5% en peso de alúmina activa, así como al menos 5% en peso de un óxido de cromo, manganeso o  
hierro, y una pequeña cantidad, que no excede de 10% en peso, de al menos un compuesto de un metal alcalino o metal alcalinotérreo.

15

20

25

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción es llevada a cabo a una temperatura en el intervalo de 200°-900°C.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción es llevada a cabo a una temperatura en el intervalo de 500°-850°C.

30

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que la reacción es llevada a

*mCe*



cabo a una presión en el intervalo de 1 a 15 at. abs., medida a la salida del dispositivo de reacción.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de alimentación consta enteramente de un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de alimentación comprende una proporción principal de hidrocarburos saturados, y una proporción pequeña de hidrocarburos no saturados.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción es llevada a cabo en presencia de azufre.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el azufre se añade al material de alimentación en forma de azufre libre, sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono o un compuesto orgánico de azufre.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade vapor de agua suficiente para dar una proporción en peso de vapor de agua a material de alimentación de hidrocarburos en el dispositivo de reacción de 0'01-10, y preferiblemente 0'1-1'0.

ME

386738



10.- Un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos no saturados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ABR. 1973

P.A.

*[Handwritten signature]*  
Alfonso de...  
Ferre...

6-4-73

*MCE*

-15-

LFG/.